

BREVET D'INVENTION

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

P.V. n° 77.286

N° 1.494.438

SERVICE

Classification internationale :

C 08 f

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

Copolymères solubles dans l'eau.

Société dite : CALGON CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 22 septembre 1966, à 15^h 5^m, à Paris.

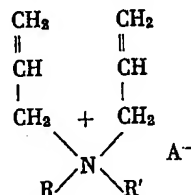
Délivré par arrêté du 31 juillet 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 36 du 8 septembre 1967.)

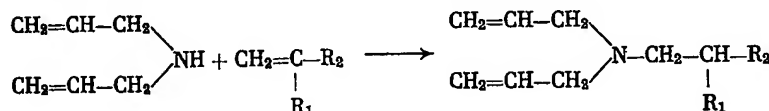
(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 23 septembre 1965, sous le n° 489.724, aux noms de MM. Mervin Frederick HOOVER et Jerry Emile BOOTHE.)

La présente invention est relative à de nouveaux copolymères solubles dans l'eau, fortement ramifiés. Elle se rapporte plus particulièrement à des copolymères solubles dans l'eau *a* de sels de diallyl ammonium, et *b* d'autres monomères solubles dans l'eau, polymérisables, polyinsaturés.

Les composés de diallyl ammonium de la présente invention ont la formule générale suivante :

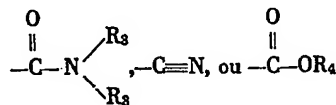


dans laquelle R représente de l'hydrogène, un alkyle ayant jusqu'à 4 atomes de carbone ou un groupe



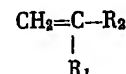
avec formation d'une amine tertiaire.

Pour les besoins de la présente invention, R₂ peut être plus particulièrement défini comme représentant



formules dans lesquelles chaque R₃ est indépendamment choisi parmi l'hydrogène, les alkyles ayant jusqu'à 4 atomes de carbone, les alkanols ayant jusqu'à 4 atomes de carbone, ou les dialkyl amino alkyles, dans lesquels chaque groupe alkyle contient jusqu'à 4 atomes de carbone et est choisi indépendamment, et R₄ désigne un alkyle ayant jusqu'à 4 atomes

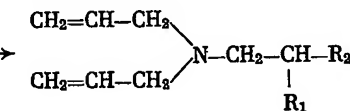
dérivant de la condensation d'un composé à double liaison activé, du type vinylique, de la formule générale :



par une réaction d'addition de Michael avec de la diallylamine, R₁ désignant de l'hydrogène ou le radical -CH₃, R₂ désignant un groupe attirant les électrons (activant) et R' désigne R ou

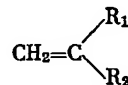


Comme on le sait, une réaction de Michael consiste en l'addition d'un hydrogène actif en travers d'une double liaison activée. Dans le cas de la diallylamine, la réaction peut être exprimée comme suit :



de carbone, un alkanol ayant jusqu'à 4 atomes de carbone, ou un dialkyl amino alkyle, dans lequel chaque alkyle contient jusqu'à 4 atomes de carbone et est choisi indépendamment. Le symbole A⁻ désigne un anion sans interférence.

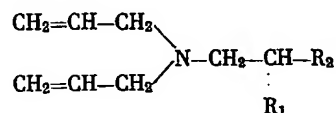
Des exemples de composés à double liaison activés, du type vinylique, de la formule générale



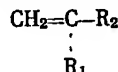
dans laquelle R₂ désigne un groupe attirant les électrons (activant) sont : acylamide, acrylonitrile, méthacrylamide, méthacrylonitrile N,N-dialkyl acrylamides, N,N-dialkyl méthacrylamides, N-alkanol

acrylamides, N,N-(dialkyl amino alkyl) méthacrylamides, acrylates d'alkyles jusqu'à C₄, méthacrylates d'alkyles jusqu'à C₄, acrylates de dialkyl amino alkyles et méthacrylates de dialkyl amino alkyles. On préfère un halogénure de diméthyl diallyl ammonium, mais tous les composés précédents sont inclus dans la présente invention.

L'amine tertiaire :

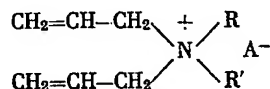


peut être préparée par condensation de composés :



avec de la diallylamine.

La version quaternisée :

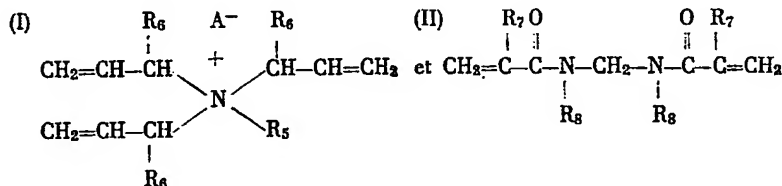


peut être préparée en faisant réagir l'amine tertiaire avec un agent quaternisant, tel qu'un sulfate de dialkyle, de l'oxyde d'éthylène, les halogénures d'alkyles, le chloroacétate de sodium, etc.

La polymérisation est réalisée par des techniques bien connues en pratique, comme l'illustreront les exemples suivants. Ces composés de diallyl ammonium subissent, croit-on une cyclisation durant la polymérisation à radicaux libres pour former des noyaux de pipéridinium. C'est ainsi que le chlorure de diméthyl diallyl ammonium polymériserait pour former un poly[chlorure de N,N-diméthyl-3,5-méthylène pipéridinium].

Pour des exemples détaillés de la préparation de monomères et de polymères de diallyl ammonium, on peut se référer à Hoover, Shaper et Boothe, dans la demande de brevet U.S.A. n° 458.753, intitulée « Nouveaux monomères et polymères en dérivant, et floculation avec de tels polymères », cette demande de brevet ayant été déposée le 25 mai 1965.

Les copolymères solubles dans l'eau, fortement ramifiés, de la présente invention sont obtenus par la polymérisation d'un sel de diallyl ammonium avec un composé quelconque soluble dans l'eau, polymérisable, polyinsaturé, autre que des systèmes allyliques 1,6-di-insaturés. La demanderesse n'a pas connaissance de composés solubles dans l'eau, ayant deux groupes insaturés, autres que les composés d'ammonium décrits ci-dessus, qui formeront un polymère non réticulé. Si un tel composé existe, il devrait être exclu du second groupe de monomères suivant l'invention, car on ne pourrait pas s'attendre à ce qu'il forme des ramifications et des liaisons entre les chaînes de polymère. Des exemples de composés intéressants sont le 1,2-dihydroxyéthylène-bisacrylamide et des composés ayant les formules générales :

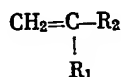


dans la formule I, R₅ désigne : H, allyle, méthallyle, ou un alkyle ayant jusqu'à 4 atomes de carbone, R₆ désigne H ou -CH₃, et A⁻ est un anion n'interférant pas, et dans la formule II, R₇ désigne H ou -CH₃, R₈ désigne H ou un alkyle ayant jusqu'à 4 atomes de carbone. Chaque R₆, R₇ et R₈ peut être choisi indépendamment mais il est plus courant que R₆, R₇ et R₈ soient identiques. Des exemples de composés inclus dans la formule I sont les halogénures de triallyl ammonium, les halogénures de tétraallyl ammonium, les halogénures de méthyl triallyl ammonium, les halogénures d'éthyl triallyl ammonium et les halogénures de tétraméthallyl ammonium. Des exemples de composés inclus dans la formule II sont le méthylène-bisacrylamide et le méthylènebisméthacrylamide. On préfère les halogénures de triallyl et tétraallyl ammonium et le méthylène bisacrylamide.

Le composé soluble dans l'eau polymérisable poly-

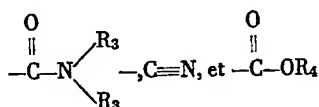
insaturé est ajouté à une solution du sel de diallyl ammonium avant la polymérisation. La présente invention n'envisage pas un copolymère des composés de diallyl ammonium et du composé polyinsaturé, auquel on ajouterait tant de composé polyinsaturé avant la polymérisation que cela amènerait le copolymère à passer par son point de gélification. Le point de gélification est le point auquel le copolymère a été ramifié à un degré tel, par le composé polyinsaturé, qu'il est transformé depuis un liquide fusible, soluble, visqueux, en un gel non fusible, insoluble, élastique; il s'agit d'une réaction irréversible. Voir, par exemple, « Principles of Polymer Chemistry », de Paul J. Flory, page 47. Tous les copolymères englobés par la présente invention sont solubles dans l'eau et, en conséquence, ils n'ont pas été ramifiés au-delà de leur point de gélification. Le point de gélification pour un copolymère donné dépendra du composé de

et *b* d'un composé polymérisable polyinsaturé soluble dans l'eau, autre que *a*, formule dans laquelle *R* est choisi dans le groupe comprenant l'hydrogène, les alkyles ayant jusqu'à 4 atomes de carbone et les groupes dérivant de la condensation d'un composé à double liaison activé, du type vinylique, de la formule générale :



par une réaction d'addition de Michael avec de la diallylamine, *R'* est choisi dans le groupe comprenant *R* et $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, *R*₁ est choisi dans le groupe comprenant *H* et $-\text{CH}_3$, *R*₂ est un groupe attirant les électrons (activant), et *A*⁻ est un anion non interférant;

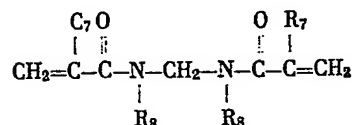
2° *R*₂ est choisi dans le groupe comprenant :



chaque *R*₃ est choisi indépendamment dans le groupe comprenant l'hydrogène, les alkyles ayant jusqu'à 4 atomes de carbone, les alkanols ayant jusqu'à 4 atomes de carbone, et les dialkyl amino alkyles, dans lesquels chaque alkyle contient jusqu'à 4 atomes de carbone et est choisi indépendamment, *R*₄ est choisi dans le groupe comprenant les alkyles ayant jusqu'à 4 atomes de carbone, les alkanols ayant jusqu'à 4 atomes de carbone et les dialkyl amino alkyles, dans lesquels chaque alkyle contient jusqu'à 4 atomes de carbone et est choisi indépendamment;

3 Le copolymère est un copolymère soluble dans l'eau d'un halogénure de diméthyl diallyl ammonium et d'un composé polymérisable polyinsaturé soluble dans l'eau, qui n'a pas de système allylique 1,6 - di - insaturé;

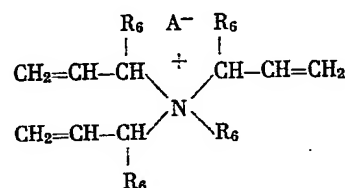
4° Le composé polymérisable polyinsaturé soluble dans l'eau est un composé de la formule générale :



dans laquelle chaque *R*₇ est choisi indépendamment dans le groupe comprenant *H* et $-\text{CH}_3$, et chaque *R*₈ est choisi indépendamment parmi l'hydrogène et les alkyles ayant jusqu'à 4 atomes de carbone;

5° Le composé polymérisable polyinsaturé soluble dans l'eau est le méthylènebisacrylamide;

6° Le composé polymérisable polyinsaturé soluble dans l'eau est un composé de la formule générale :



dans laquelle *R*₆ est choisi dans le groupe comprenant *H*, allyle, méthallyle et un alkyle ayant jusqu'à 4 atomes de carbone, chaque *R*₆ est choisi indépendamment dans le groupe comprenant *H* et $-\text{CH}_3$, et *A*⁻ est un anion non interférant;

7° Le composé polymérisable polyinsaturé soluble dans l'eau est un halogénure de triallyl ammonium;

8° Le composé polymérisable polyinsaturé soluble dans l'eau est un halogénure de tétraallyl ammonium.

Société dite : CALGON CORPORATION

Par procuration :

BERT & DE KRAVENANT